

DERWENT-ACC-NO: 1995-110338

DERWENT-WEEK: 199849

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrocalumite mfr. giving high ion exchange ability - by  
reaction of sodium aluminate and soluble calcium salts  
and/or alkali metal salt and slaked lime, etc.

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON CHEM IND CO LTD[NIPC], ZH TETSUDO SOGO GIJUTSU  
KENKYUSHO[JAPN]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0180294 (July 21, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07033430 A	February 3, 1995	N/A	004	C01F 007/00
JP 2820592 B2	November 5, 1998	N/A	004	C01F 007/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07033430A	N/A	1993JP-0180294	July 21, 1993
JP 2820592B2	N/A	1993JP-0180294	July 21, 1993
JP 2820592B2	Previous Publ.	JP 7033430	N/A

INT-CL (IPC): C01F007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07033430A

BASIC-ABSTRACT:

The hydrocalumite has a compsn. of formula  $3\text{-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where X is monovalent or bivalent. It is obtd. by reaction of  $\text{NaAlO}_2$  and soluble Ca salts and/or alkali metal salt and slaked lime, then crystallisation.

ADVANTAGE - The cpd. has high ion exchange ability and is cheap.

In an example, a gel ppte. was obtd. by reaction of alumina cement contg.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  with  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , slaked lime and water. A laminar nitrite type hydrocalumite was obtd. by crystallising above gel ppte. filter and washing.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MANUFACTURE HIGH ION EXCHANGE ABILITY REACT SODIUM ALUMINATE  
SOLUBLE CALCIUM SALT ALKALI METAL SALT SLAKE LIME

DERWENT-CLASS: E33 J01

CPI-CODES: E34-C02; J01-D04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code

A220 A313 A940 C017 C100 C101 C107 C108 C307 C510  
C520 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411  
M720 M903 M904 N512 N513 Q431 Q506 R024 R032  
Markush Compounds  
199515-C6401-P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1495S; 1502S ; 1503S ; 1517S ; 1544S ; 1706S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-050390

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33430

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 01 F 7/00

識別記号 庁内整理番号  
C 9040-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-180294

(22) 出願日 平成5年(1993)7月21日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(71) 出願人 000173784

財団法人鉄道総合技術研究所  
東京都国分寺市光町2丁目8番地38

(72) 発明者 半田 栄一

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 多久 剛史

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイドロカルマイトの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、安価で陰イオン交換能の高いハイドロカルマイトを得るための製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明のハイドロカルマイトの製造方法は、アルミン酸ソーダと、可溶性カルシウム塩及び/またはアルカリ金属塩と、消石灰とからなる原料系を反応させ、次いで結晶化させて一般式

【化1】  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_{2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
(式中、Xは1価または2価のアニオンであり、mはアニオンの価数を表し、nは20以下を示す)で表されるハイドロカルマイトを得ることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミン酸ソーダと、可溶性カルシウム塩及び／またはアルカリ金属塩と、消石灰とからなる原料系を反応させ、次いで結晶化させて一般式

【化1】  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_{2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
(式中、Xは1価または2価のアニオンであり、mはアニオンの価数を表し、nは20以下を示す)で表されるハイドロカルマイトを得ることを特徴とするハイドロカルマイトの製造方法。

【請求項2】 結晶化が減圧下で行われる請求項1記載のハイドロカルマイトの製造方法。

【請求項3】 結晶化の温度が高くととも70℃である請求項1または2記載のハイドロカルマイトの製造方法。

【請求項4】 原料系のCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が3.3~4.2の範囲内である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のハイドロカルマイトの製造方法。

【請求項5】 XがOH<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハイドロカルマイトの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハイドロカルマイトの製造方法に関するものであり、更に詳しくはアルミン酸ソーダと、可溶性カルシウム塩及び／またはアルカリ金属塩と、消石灰とを出発原料として反応させ、次いで結晶化することにより工業的に有利にハイドロカルマイトを製造するための方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ハイドロカルマイトは、一般式

【化2】  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_{2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
(式中、Xは1価または2価のアニオンであり、mはアニオンの価数を表し、nは20以下を示す)で表されるものであるが、2価~3価金属複合水酸化物の形をとる層状結晶化合物であり、アニオン交換性のあることが知られている。このような化合物と同じカテゴリーに属するものとしてMg-Al系複合水酸化物であるハイドロタルサイトがあり、例えば代表的には樹脂添加剤として使用されている。

【0003】ハイドロカルマイトは、例えばコンクリート構造物における塩害等による鉄筋の腐食を抑制するために有効な塩素イオン捕集剤として提案されている(特開平4-154648号公報)。その製造方法として、例えば前記一般式のXがNO<sub>2</sub><sup>-</sup>である亜硝酸型ハイドロカルマイトの場合、アルミン酸ナトリウムの溶液に亜硝酸カルシウム溶液を添加してゲルを析出させ、これを結晶化させる方法が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記において、特に、亜硝酸型ハイドロカルマイトは優れた塩素イオン捕集能

と金属防錆能とが相俟って、コンクリート添加剤として期待されている。しかしながら、亜硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩を使用した場合、反応は比較的スムーズに進むが、その製造コストは比較的高価なものになり、また、得られるハイドロカルマイトの陰イオン交換能も充分でなく、例えばコンクリート構造物用の塩素イオン捕集剤等に使用する場合好ましくない。

【0005】従って、本発明の目的は、安価で陰イオン交換能の高いハイドロカルマイトを得るための製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、叙上の問題に鑑み、鋭意研究したところ、アルミン酸ソーダと可溶性カルシウム塩とを反応させてハイドロカルマイトを製造する際に、比較的高価な可溶性カルシウム塩の代わりに、安価なアルカリ金属塩や難溶性の消石灰を使用し、更に、結晶化を行うことにより従来より安価で陰イオン交換能が高いハイドロカルマイトの製造方法を見出した。

20 【0007】即ち、本発明が提供しようとするハイドロカルマイトの製造方法は、アルミン酸ソーダと、可溶性カルシウム塩及び／またはアルカリ金属塩と、消石灰とからなる原料系を反応させ、次いで結晶化させて一般式  
【化3】  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_{2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
(式中、Xは1価または2価のアニオンであり、mはアニオンの価数を表し、nは20以下を示す)で表されるハイドロカルマイトを製造することを構成上の特徴とするものである。

30 【0008】以下、本発明につき説明する。本発明において使用する原料は、工業的に入手できるものであれば、いずれでもよいが、アルミン酸ソーダの場合、その水溶液の濃度は、Na<sub>2</sub>O: 5~25重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2~25重量%の範囲のものを使用するのが好適である。

【0009】また、可溶性カルシウム塩としては、例えば塩化物、硝酸塩、亜硝酸塩等の無機塩類が経済的に有利であるが、必要に応じ有機酸塩も用いることができ、また、その濃度は限定されない。

40 【0010】更に、アルカリ金属塩としては、例えば塩化ナトリウム、亜硝酸ソーダ、硝酸ソーダ類が挙げられる。

【0011】本発明に係る製造方法は、上記アルミン酸ソーダの水溶液と、可溶性カルシウム塩及び／またはアルカリ金属塩の水溶液と、消石灰とを反応させることが1つの特徴となっている。

【0012】この反応における原料系の混合操作は、特に限定はないが、幾つかの態様がある。例えば、アルミン酸ソーダの水溶液(A液とする)に所定量の消石灰を含有する可溶性カルシウム塩及び／またはアルカリ金属塩の水溶液(B液とする)を添加反応させる方法。また、B

液にA液を添加反応させる方法。あるいは、消石灰のスラリーにA液と可溶性カルシウム塩及び／またはアルカリ金属塩水溶液とを同時添加して反応させる方法等が挙げられる。

【0013】ただし、この反応における $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、3.3～4.2の範囲内に設定するのが好ましい。この理由は、このモル比が、例えば3.3未満の場合には、目的物の収率が極端に低くなるばかりでなく、結晶化における熟成を行っても、非晶質の割合が多くなり、結晶化度が低くなる。また、モル比が4.2を超えると、ハイドロカルマイトは生成せず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、「 $\text{C}_3\text{A}$ と呼ぶ」)の不純物が生成するからである。

【0014】その反応系のスラリー濃度は、5～20重量%の範囲が工業的に適当であり、例えば20重量%を超える場合、反応系の粘度が高くなり、攪拌が困難になり、また、5重量%未満では生産性が悪いことによる。従って、その濃度の設定は、上記範囲内で経済的理由により設定すればよい。

【0015】また、本発明において、可溶性カルシウム塩と消石灰を使用する場合、その割合は製造条件及びアニオンの種類により限定することはできないが、 $s-\text{CaO}/\text{Ins}-\text{CaO}$ ( $s-\text{CaO}$ は可溶性カルシウム塩を $\text{CaO}$ 換算した量、 $\text{Ins}-\text{CaO}$ は石灰等を $\text{CaO}$ 換算した量を表す)で示されるモル比が0.1～3の範囲であり、好ましくは0.3～2である。

【0016】反応温度は60℃以下であればよく、好ましくは30℃以下である。また、反応時間は0.5時間以上であれば特に限定されるものではない。この反応により、ゲル状の沈澱物が生成し、この系の均一化と生成物の熟成も含めて、上記条件で行うのがよい。

【0017】次いで、反応終了後、ハイドロカルマイトの結晶粒子を生成させるべく結晶化を行う。この時、結晶化の温度は高くとも70℃、好ましくは40～65℃の範囲に設定することが重要である。結晶化の温度を、70℃を超える温度で行う場合、ハイドロカルマイトは生成するが、陰イオン交換能の低いものとなってしまう。また、反応を60℃を超える温度で、結晶化を70℃を超える温度でそれぞれ行った場合、ハイドロカルマイトは生成せず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{C}_3\text{A}$ が生成する副反応が生じるので好ましくない。

【0018】更に、本発明の製造方法において、上記結晶化反応では常圧でもよいが減圧により一部水を除去させながら、結晶化を行う減圧晶析を行ってもよい。この理由は、反応系の濃度を濃縮させると共にハイドロカルマイト中の陰イオンの取り込まれ量が増え、その陰イオン交換能が著しく増加する傾向が見られるためである。なお、結晶化の時間は2時間以上であればよい。

【0019】結晶化終了後、沈澱を常法により濾過、洗浄、乾燥する。乾燥後、必要に応じて粉碎分級を行うこ

とができる。

【0020】本発明の製造方法において得られた白色結晶は、一般式

【化4】 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_{2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
(式中、Xは1価または2価のアニオンであり、mはアニオンの価数を表し、nは20以下を示す)で表されるハイドロカルマイトであり、その結晶は層状構造を有する微粉末で、高い陰イオン交換能を有している。

【0021】従って、本発明に係るハイドロカルマイトは、特に亜硝酸型ハイドロカルマイトにあつては、コンクリートの防錆顔料、樹脂添加剤としての用途が期待されるものである。

【0022】

【実施例】本発明を更に具体的に説明するために、実施例をもって以下に説明する。

実施例1：亜硝酸型ハイドロカルマイトの製造

$\text{Na}_2\text{O}$ ：19重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：20重量%のアルミン酸ソーダ10kgに水を加えて100kgとした(A液)。消石灰4.35kgと亜硝酸カルシウム1水塩2.94kgに水を加えて100kgとした(B液)。次いで、A液にB液を室温で注入ポンプで約1時間掛けて添加を行ったところ、ゲル状の沈澱物が生成した。添加終了後、このスラリーを60℃に昇温し、常圧で4時間結晶化を行った。得られた沈澱物を常法により濾過、洗浄した後、乾燥したところ12kgの白色固体を得た。得られた白色固体を粉碎し、150メッシュ以下の白色粉末を得た。白色粉末をX線回折、化学分析、赤外線吸収スペクトル、電子顕微鏡写真で解析した結果、不純物として少量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含有する層状亜硝酸型ハイドロカルマイトであることを確認した。

【0023】実施例2：亜硝酸型ハイドロカルマイトの製造

A液とB液を添加終了後、減圧蒸留により水を全体の重量に対して約5重量%除去し、減圧下で結晶化を行った他は、実施例1と同様に行った結果、13kgの白色固体を得た。得られた白色固体を粉碎し、150メッシュ以下の白色粉末を得た。白色粉末を実施例1と同様に解析した結果、不純物として少量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含有する層状亜硝酸型ハイドロカルマイトであることを確認した。

【0024】実施例3：亜硝酸型ハイドロカルマイトの製造

消石灰2.18kgと亜硝酸カルシウム1水塩5.88kgに水を加えて100kg(B液)とした他は、実施例2と同様に行った結果、11kgの白色固体を得た。得られた白色固体を粉碎し、150メッシュ以下の白色粉末を得た。白色粉末を実施例1と同様に解析した結果、不純物として少量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含有する層状亜硝酸型ハイドロカルマイトであることを確認した。

5.

【0025】実施例4：亜硝酸型ハイドロカルマイトの製造

亜硝酸カルシウム1水塩2.94kgの代わりに亜硝酸ソーダ2.57kgを使用した他は、実施例1と同様に行った結果、12kgの白色固体を得た。得られた白色固体を粉砕し、150メッシュ以下の白色粉末を得た。白色粉末を実施例1と同様に解析した結果、不純物として少量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含有する層状亜硝酸型ハイドロカルマイトであることを確認した。

【0026】実施例5：硝酸型ハイドロカルマイトの製造

実施例1の亜硝酸カルシウムの代わりに硝酸カルシウム3.22kgを使用した他は、実施例1と同様に行った結果、12.3kgの白色固体を得た。得られた白色固体を粉砕し、150メッシュ以下の白色粉末を得た。白色粉末を実施例1と同様に解析した結果、不純物として少量の $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含有する層状硝酸型ハイドロカルマイトであることを確認した。

【0027】比較例1

A液とB液の反応温度を65℃、結晶化を75℃で行う他は、実施例1と同様にして白色粉末を回収した。この白色粉末を実施例1と同様に解析したところ、亜硝酸型ハイドロカルマイトは生成せず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合物であることが判った。

【0028】陰イオン交換能の測定

6

実施例1～5で得られたハイドロカルマイトの陰イオン交換能を次の測定方法により行い、表1の結果を得た。

測定方法

0.1規定 $\text{NaCl}$ 溶液100mlに実施例で得られたハイドロカルマイトの試料粉末10gを添加し、4時間攪拌した後、溶液中に放出された陰イオンの量を測定する。例えば、亜硝酸型ハイドロカルマイトの場合、放出された亜硝酸根の量(mg)を $(\text{mg}-\text{eq}/\text{g})$ として計算し、陰イオン交換能として表す。

【0029】

【表1】表1

実施例	陰イオン交換能(mg-eq/g)
1	1.07
2	1.65
3	2.26
4	1.02
5	1.05

【0030】

【発明の効果】以上の通り、本発明に係る製造方法は、アルミン酸ソーダと可溶性カルシウム塩とを反応させてハイドロカルマイトを製造するに際して、石灰等の存在下で反応させ、次いで結晶化させることを特徴とするものであるが、本発明方法によれば、安価で陰イオン交換能の高いハイドロカルマイトを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 立松 英信

東京都国分寺市光町2丁目8番地38 財団  
法人鉄道総合技術研究所内

(72)発明者 高田 潤

東京都国分寺市光町2丁目8番地38 財団  
法人鉄道総合技術研究所内